(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 804 259**

(51) Int. Cl.:

C08F 4/02	(2006.01)
C08F 4/654	(2006.01)
C08F 10/00	(2006.01)
C07C 31/28	(2006.01)
C07C 29/70	(2006.01)
C08F 4/651	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2011 PCT/CN2011/001536**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12034357**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2011 E 11824428 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2617739**

(54) Título: **Soporte de catalizador para polimerización de olefinas, componente de catalizador sólido y catalizador**

(30) Prioridad:

25.10.2010 CN 201010522125
16.09.2010 CN 201010283034

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.02.2021

(73) Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District Beijing 100728, CN y
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)

(72) Inventor/es:

TAN, ZHONG;
XU, XIUDONG;
YAN, LI'AN;
ZHOU, QILONG;
SONG, WEIWEI;
YIN, SHANSHAN;
YU, JINHUA;
LI, FENGKUI;
WANG, YING y
REN, CHUNHONG

(74) Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

ES 2 804 259 T3

DESCRIPCIÓN

Soporte de catalizador para polimerización de olefinas, componente de catalizador sólido y catalizador

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de preparación de un soporte de catalizador para polimerización de olefinas, especialmente un soporte de dialcoximagnesio.

Antecedentes de la técnica

Generalmente, el catalizador de Ziegler-Natta, que incluye compuestos de titanio y compuestos de organoaluminio, se usa para obtener polímeros olefínicos en el campo de la polimerización de olefinas. Por ejemplo, los documentos CN85100997A y CN1453298A divulgan que un catalizador que comprende un componente de catalizador sólido que consiste principalmente en titanio, magnesio, cloro y compuestos donadores de electrones, un compuesto de organoaluminio como cocatalizador y un compuesto de organosilicio como agente para mejorar la estereoregularidad, se usa en la preparación de polipropileno para obtener polímero de propileno. Recientemente, las investigaciones para catalizadores se centran principalmente en los siguientes aspectos, mejorar la actividad de polimerización de los catalizadores, mejorar la estereoregularidad de las poliolefinas, mejorar la respuesta al hidrógeno de los catalizadores, mejorar la morfología de partícula de los polímeros olefínicos, reducir el cloruro residual en los polímeros, etc.

Los polímeros de propileno obtenidos mediante el componente de catalizador soportado con dialcoximagnesio como soporte poseen excelentes rendimientos tales como excelente morfología de partícula, un bajo contenido de polvos finos, buena estereoregularidad, etc. Para obtener un excelente componente de catalizador de este tipo para la polimerización de olefinas, en primer lugar, debe prepararse el soporte de dialcoximagnesio con excelentes rendimientos.

Los métodos de preparación conocidos para dialcoxilmagnesio esférico contienen principalmente las siguientes clases, el primer método es hacer reaccionar un alcohol con magnesio metálico para preparar dialcoxilmagnesio y luego ajustar el tamaño de las partículas mediante pulverización mecánica; el segundo método de preparación es controlar la razón de adición final de magnesio/etanol dentro de 9/1 a 1/15 en la reacción de magnesio metálico y etanol, y llevar a cabo la reacción de manera intermitente o de manera continua cuando el etanol y el magnesio se someten a reflujo en etanol (documento JP3(1991)-74341); el tercer método de preparación es secar por pulverización la disolución en etanol de carboxilato de magnesio después de someterlo a carboxilación, y luego realizar la descarboxilación para obtener partículas finas redondas (documento JP6(1994)-87773); el cuarto método de preparación es hacer reaccionar magnesio metálico con etanol en coexistencia de hidrocarburos saturados (documento JP63(1988)-4815).

En los métodos primero y segundo, las formas de las partículas se pulverizan y destruyen. Es muy difícil obtener las partículas con morfología de superficie y distribución de tamaño de partícula buenas, algunas veces a expensas de reducir la tasa de productividad. En los métodos tercero y cuarto, también son necesarias otras materias primas excepto Mg y ROH, y las operaciones también son complejas. Cada de uno de los métodos anteriores tiene deficiencias.

El documento CN1875038A divulga una clase de partículas esféricas que comprende la mezcla de hidrocarbiloximagnesio o hidroxilmagnesio, teniendo dichas partículas esféricas una altura en el cono de descarga de menos de 17 mm, y divulga el uso de la mezcla de metanol, etanol y propanol y yodo para preparar partículas esféricas en los ejemplos. Cuando se usa un método de este tipo para preparar productos con un tamaño de partícula grande, la distribución de tamaño de partícula puede ser más amplia, y el yodo se usa completamente como agente halogenado, y el coste de las materias primas es alto, lo que no es beneficioso para la aplicación industrial a gran escala.

Existen diversas investigaciones sobre la preparación de un componente de catalizador de polimerización de olefinas con dialcoxilmagnesio como soporte. El documento EP0459009 divulga un componente de catalizador para polimerización de olefinas. El método de preparación es de la siguiente manera: se dispersa dietoximagnesio en alquilbenceno para formar una suspensión; luego se pone en contacto la suspensión con tetracloruro de titanio y el dicloruro de ftaloílo a 80-125ºC; después de lavarse con alquilbenceno, finalmente se obtiene el componente de catalizador que contiene titanio. Aunque el catalizador obtenido por tal componente de catalizador tiene una alta actividad y una larga duración de la actividad en la polimerización, la densidad aparente de los polímeros de propileno es relativamente baja.

El documento EP0811639 divulga principalmente un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que se prepara mediante la reacción de un haluro de titanio, un diéster dicarboxílico de arilo y un alcoximagnesio. Un componente de catalizador sólido puede obtenerse controlando los índices tales como la densidad aparente del alcoximagnesio y el tamaño de partícula promedio y controlando la tasa de calentamiento de la temperatura a la que el haluro de titanio se pone en contacto en primer lugar con el alcoximagnesio a la temperatura

de la reacción (la tasa de calentamiento se controla a de 0,5 a 20ºC/min). Luego puede obtenerse una poliolefina con alta isotacticidad y alta densidad aparente, pero el contenido de polvos finos en esto es alto.

En el documento CN101054424A, el dialcoximagnesio preparado se suspende en tolueno, se añade tetracloruro de titanio después de disminuirse la temperatura hasta 0ºC, luego se aumenta la temperatura y se añaden donadores de electrones. Se añade tolueno para lavar el producto después de la reacción completa, luego se usa compuesto de titanio para tratar y finalmente se usa hexano para lavar. La actividad de polimerización del componente de catalizador sólido es relativamente alta, la esfericidad es buena, pero la distribución de tamaño de partícula no está concentrada.

Sumario de Invención

La presente invención tiene como objetivo superar los defectos de la técnica anterior y proporcionar un método de preparación de un soporte de tipo esférico de dialcoximagnesio con buenos rendimientos.

La presente invención proporciona un método de preparación de un soporte de dialcoximagnesio tal como se define en la reivindicación 1.

En el soporte de dialcoximagnesio anterior, la razón en peso de yodo y cloruro de magnesio es preferiblemente de 0,1:1 a 1:0,02. Como la actividad química del magnesio es alta, su afinidad con el oxígeno es grande, se generarán películas de óxido tales como óxido de magnesio e hidróxido de magnesio después de colocarlo al aire. Cuando se añaden halógenos o haluros a alcoholes, las películas de óxido sobre la superficie del magnesio pueden eliminarse en condiciones suaves, de manera que puede fomentarse la reacción de alcohol y magnesio. En la presente invención, sólo el simple mezclado de los agentes halogenados no puede controlar la morfología de la partícula de dialcoximagnesio. Mediante un estudio en profundidad, el inventor encuentra que la velocidad de reacción de alcoholes y magnesio puede controlarse de manera eficaz seleccionando los agentes halogenados mixtos que comprenden halógenos y haluros y controlando la razón de los halógenos y los haluros, y sólo cuando la razón de los halógenos y los haluros es apropiada, la morfología de partícula de dialcoximagnesio puede mantenerse. En los agentes halogenados mixtos, la acidez de los halógenos y los haluros es tal que una es fuerte y la otra es débil. Al principio, los halógenos desempeñan un papel principal en la eliminación de las películas de óxido, y luego los haluros trabajan junto con el haluro añadido previamente, de manera que la velocidad de reacción puede controlarse de manera eficaz. Al mismo tiempo, el precio de los halógenos es mucho mayor que el de los haluros, el coste requerido sería menor cuando se usan las mismas cantidades de haluros. Los agentes halogenados mixtos pueden usarse en estado puro o en estado de disolución. Pueden añadirse en el sistema de reacción respectivamente, o añadirse después de mezclarse parcial o completamente. Los agentes halogenados mixtos pueden ser la combinación de otros halógenos y haluros. La selección ilimitada de dichos halógenos y haluros puede ser I_2, Br_2, Cl_2, $MgBr_2$, KI, MgI_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, yoduro de etoximagnesio, yoduro de metoximagnesio, yoduro de isopropilmagnesio, cloruro de hidrógeno, cloruro de cloroacetilo, etc., en la que se prefiere la combinación de yodo y cloruro de magnesio.

En el soporte anterior, la razón molar de dicho magnesio y los átomos de halógeno en dichos agentes halogenados mixtos es de 1:0,0002-1:0,2, preferiblemente 1:0,001-1:0,08. Se encontró mediante experimentos que la cantidad añadida de átomos de halógeno afectará a la morfología de partícula y al tamaño de partícula del dialcoximagnesio final. Cuando la cantidad de átomos de halógeno usados es demasiado pequeña, la morfología de partícula del dialcoximagnesio obtenido es mala, y si la dosificación de átomos de halógeno es demasiado grande, no sólo aumentará el coste para preparar dialcoximagnesio, sino también el tamaño de partícula de dialcoximagnesio será desigual, y la reacción es difícil de controlar.

En dicho soporte de dialcoximagnesio, la razón en peso de alcoholes y magnesio es de 4:1-50:1, preferiblemente 6:1-25:1. Dichos alcoholes son alcoholes mixtos, que pueden ajustar mejor la velocidad de reacción y controlar el procedimiento de reacción. Las clases y la razón de alcoholes mixtos pueden cambiarse según los requisitos de las estructuras del producto. El etanol es el componente principal y los otros alcoholes son los componentes secundarios en los alcoholes mixtos. No hay limitación específica en el contenido de agua en los alcoholes usados en la presente invención, pero para elaborar el dialcoximagnesio obtenido con mejores rendimientos, se requiere que el contenido de agua sea tan bajo como sea posible. Generalmente, el contenido de agua en los alcoholes se controla a no más de 1000 ppm, preferiblemente no más de 200 ppm.

Dichos alcoholes comprenden etanol y al menos uno seleccionado de alcoholes C_6-C_{11}, que comprenden n-heptanol, 2-etilhexanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, 2-hexanol, 2-heptanol, 2-octanol, 2-nonanol, 2-decanol, 2-etilbutanol, 2-etilhexanol, 4-metil-2-pentanol, 3,3,5-trimetilpentanol, 4-metil-3-heptanol, alcohol bencílico, 2-feniletanol, 1-fenil-1-propanol, etc., preferiblemente etanol y al menos uno seleccionado de alcoholes C_6-C_8, más preferiblemente etanol y 2-etilhexanol, y en el soporte obtenido finalmente, el contenido de etoximagnesio es igual a o mayor del 80% en peso, y el contenido de 2-etilhexiloximagnesio es del 0,01 al 20% en peso.

Dichos alcoholes comprenden además etanol y al menos uno seleccionado de alcoholes inferiores C_1-C_5, no incluyendo etanol sino metanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, etilenglicol, glicerina, etc., preferiblemente etanol e isopropanol, cuando el contenido de etoximagnesio es igual a o mayor del 80% en peso, y el contenido de isopropoximagnesio es del 0,01 al 20% en peso en el soporte obtenido.

Dichos alcoholes comprenden preferiblemente etanol, al menos uno seleccionado de alcoholes C_6-C_{11} y al menos uno seleccionado de alcoholes inferiores C_1-C_5, no incluyendo etanol. Más preferiblemente, dichos alcoholes comprenden etanol, 2-etilhexanol e isopropanol. Los tres alcoholes pueden añadirse al mismo tiempo, o añadirse respectivamente en un determinado orden, en el que no hay limitación específica. En el soporte obtenido finalmente, el contenido de etoximagnesio es igual a o mayor del 80% en peso, el contenido de 2-etilhexiloximagnesio es del 0,01 al 19,9% en peso y el contenido de isopropoximagnesio es del 0,01 al 19,9% en peso.

Dicho soporte de dialcoximagnesio es de tipo esférico, y el tamaño de partícula promedio es de 5 a 150 μm, preferiblemente 8~150 μm, de manera adicional preferiblemente de 8 a 100 μm. En un ejemplo específico, el tamaño de partícula promedio es de 10 a 80 μm. El índice de distribución de tamaño de partícula SPAN es de menos de 1,1, preferiblemente menos de 1,05, en el que la fórmula de cálculo de SPAN es de la siguiente manera,

$$SPAN = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$$

En la fórmula, D_{90} muestra el tamaño de partícula correspondiente al 90% de fracción en peso acumulada, D_{10} muestra el tamaño de partícula correspondiente al 10% de fracción en peso acumulada y D_{50} muestra el tamaño de partícula correspondiente al 50% de fracción en peso acumulada.

En la presente invención, el magnesio usado es metal de magnesio. Siempre que su rendimiento de reacción sea bueno, puede estar en cualquier forma, incluyendo en una granular, una con forma de cinta o una en polvo. Para hacer que el tamaño de partícula promedio del dialcoximagnesio generado esté dentro de un intervalo adecuado y que la morfología de partícula sea buena, el método preferible es requerir que el metal de magnesio sean partículas esféricas con un tamaño promedio de 10-360 μm, más preferiblemente 50~300 μm, que puede mantener el rendimiento de reacción para que sea relativamente uniforme.

Además, como la actividad química del magnesio es fuerte, las películas de óxido tales como óxido de magnesio e hidróxido de magnesio se forman generalmente sobre la superficie de magnesio, pero no hay limitación específica en las películas de óxido sobre la superficie de metal de magnesio.

Dicha atmósfera inerte en la presente invención comprende atmósfera de nitrógeno, atmósfera de argón, etc., preferiblemente atmósfera de nitrógeno.

El método de preparación de dicho soporte de dialcoxilmagnesio comprende las siguientes etapas: se usan magnesio y dichos alcoholes como materias primas, y la reacción a reflujo se lleva a cabo en presencia de dichos agentes halogenados mixtos para preparar dialcoximagnesio en partículas de tipo esférico bajo una atmósfera inerte.

Puede usarse un disolvente orgánico inerte en el procedimiento de preparación según la situación. En la presente invención, dicho disolvente inerte puede seleccionarse de al menos uno de compuestos aromáticos o alcanos C_6-C_{10}, preferiblemente seleccionado de al menos uno de hexano, heptanos, octano, decano, benceno, tolueno, xileno o sus derivaciones, etc.

En el procedimiento de preparación anterior, el orden de adición de cada reactante puede determinarse según las necesidades reales. Específicamente, no hay limitación particular en el método de adición de agentes halogenados. Pueden añadirse después de disolverse en alcoholes o añadirse directamente en el magnesio y los alcoholes en estado sólido o estado líquido; también usarse el método de adición de la disolución en alcohol de agentes halogenados gota a gota cuando se calienta la disolución de metal de magnesio y alcohol, después de lo cual puede llevarse a cabo la reacción para preparar el soporte.

En cuanto a la adición de magnesio, los alcoholes, los agentes halogenados y el disolvente inerte pueden añadirse al mismo tiempo o de manera sucesiva. La adición de las materias primas de manera sucesiva puede impedir la generación de una gran cantidad de hidrógeno de manera instantánea y la microgota de alcoholes o agentes halogenados que resulta de la generación de una gran cantidad de hidrógeno de manera instantánea, por lo que se prefiere tal método de alimentación cuando se tiene en cuenta la seguridad y la uniformidad de reacción. El número de veces de alimentación puede determinarse por la escala del reactor y la dosificación de cada material.

Dicha reacción se lleva a cabo entre 0ºC y la temperatura de reflujo del sistema de reacción en las etapas de preparación anteriores para el soporte de dialcoximagnesio. Los cambios menores de la presión de reacción cambiarán la temperatura de reflujo. Cuanto mayor sea la temperatura de reacción, más deprisa se llevará a cabo la reacción. También puede cambiarse la temperatura de reacción durante la reacción. El tamaño de partícula y la morfología de partícula pueden cambiarse seleccionando diferentes temperaturas de reacción. Dicho tiempo de reacción es de 2-30 h. En el funcionamiento real, cuando se detiene la emisión de hidrógeno, por consiguiente, puede juzgarse que la reacción se ha detenido.

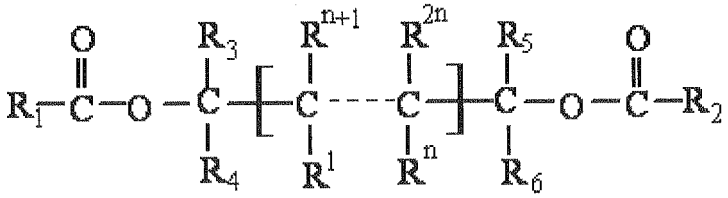
Después de completarse la reacción, el producto final obtenido puede guardarse después de secarse o suspenderse en los diluyentes inertes usados para preparar el componente de catalizador sólido en la siguiente etapa.

El soporte de dialcoximagnesio producido mediante el método de la presente invención puede usarse para un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas, en el que dicho componente de catalizador comprende los productos de reacción de los siguientes componentes en un disolvente inerte,

a) dicho soporte de dialcoximagnesio;

b) compuestos de titanio, seleccionados de al menos uno de los compuestos tal como se muestra en la fórmula $Ti(OR)_{4-n}X_n$, en la que R se selecciona de grupos hidrocarbilo aromáticos o hidrocarbilo alifáticos C_1-C_{14}, X es un átomo de halógeno y n es un número entero seleccionado de desde 0 hasta 4. Cuando n es igual a o mayor de 2, la pluralidad de R existentes pueden ser iguales o diferentes entre sí;

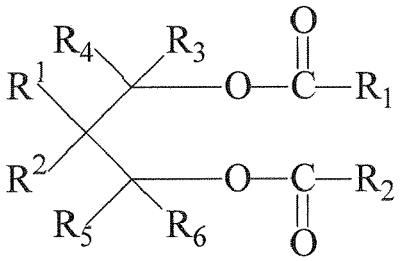
c) compuestos donadores de electrones, seleccionados de ésteres alquílicos C_1-C_4 de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, ésteres alquílicos C_7-C_8 de ácidos carboxílicos aromáticos, éteres alifáticos C_2-C_6, cicloéteres C_3-C_4, cetonas alifáticas saturadas C_3-C_6 y/o compuestos de éster de diol seleccionados de aquellos tal como se muestran en la fórmula (I);



(I)

en la que los grupos R_1-R_6 y R^1-R^{2n}, iguales o diferentes entre sí, pueden ser átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo C_1-C_{20} de cadena lineal o cadena ramificada sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alcarilo C_7-C_{20}, aralquilo C_7-C_{20}, alquenilo C_2-C_{10}, arilo de anillo condensado C_{10}-C_{20} o un grupo éster; R_1 y R_2 no son átomos de hidrógeno; los grupos R_3-R_6 y R^1-R^{2n} pueden comprender opcionalmente uno o más heteroátomos como el sustituyente de átomos de carbono y/o hidrógeno, dichos heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y átomos de halógeno; uno o más de los grupos R_3-R_6 y R^1-R^{2n} pueden formar opcionalmente un anillo entre sí; n es un número entero seleccionado de desde 0 hasta 10.

Los compuestos donadores de electrones tal como se muestran en la fórmula (I) comprenden preferiblemente los compuestos tal como se muestran en la fórmula (II)



(II)

en la que los grupos R_1-R_6 y R^1-R^2, iguales o diferentes entre sí, pueden ser un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo alquilo C_1-C_{20} de cadena lineal o cadena ramificada, cicloalquilo C_3-C_{20}, arilo C_6-C_{20}, alcarilo C_7-C_{20} o aralquilo C_7-C_{20}.

En el componente de catalizador sólido anterior, la dosificación de compuestos de titanio es de 0,5 a 100 moles, preferiblemente de 1 a 50 moles, basándose en por molar de compuestos de dialcoximagnesio.

En la fórmula de dichos compuestos de titanio en el componente de catalizador sólido anterior, X es preferiblemente el átomo de cloro o el átomo de bromo, más preferiblemente el átomo de cloro; la estructura de R tiene muchas posibilidades, comprendiendo grupo saturado o insaturado, grupo de cadena lineal o grupo de cadena ramificada o grupo de cadena cíclica. El grupo C_1-C_{14} preferible puede ser un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquenilo o aralquilo, especialmente grupo alquilo C_1-C_{14} de cadena lineal o cadena ramificada. Cuando n es igual a o mayor de 2, la pluralidad de R existentes pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los ejemplos específicos de R se seleccionan de al menos uno de grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, alilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-

heptilo, n-octilo, n-decilo, alilo, butenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, bencilo, fenilo, tolilo y feniletilo. Dichos compuestos de titanio se seleccionan de al menos uno de tetraalcoxititanio, tetrahaluro de titanio, trihaluro de alcoxititanio, dihaluro de dialcoxititanio y haluro de trialcoxititanio. Más específicamente, dicho tetraalcoxititanio se selecciona de al menos uno de tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetrapropoxititanio, tetra-iso-propoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetra-iso-butoxititanio, tetraciclohexiloxititanio y tetrafenoxititanio. Dicho tetracloruro de titanio se selecciona de al menos uno de tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio. Dicho tricloruro de alcoxititanio se selecciona de al menos uno de tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio y tribromuro de etoxititanio. Dicho dicloruro de dialcoxititanio se selecciona de al menos uno de dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de di-n-propoxititanio, dicloruro de di-iso-propoxititanio y dibromuro de dietoxititanio. Dicho cloruro de trialcoxititanio se selecciona de al menos uno de cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tri-n-propoxititanio, cloruro de tri-iso-propoxititanio. Se prefiere tetrahaluro de titanio, y se prefiere particularmente tetracloruro de titanio.

En el componente de catalizador sólido anterior, la dosificación de compuestos donadores de electrones es generalmente de 0,005 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 1 mol, basándose en por molar de compuestos de dialcoximagnesio. Dichos compuestos donadores de electrones pueden usarse en combinación entre sí.

En el componente de catalizador anterior, los ejemplos específicos de ésteres alquílicos C_1-C_4 de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, ésteres alquílicos C_7-C_8 de ácidos carboxílicos aromáticos, éteres alifáticos C_2-C_6, cicloéteres C_3-C_4, cetonas alifáticas saturadas C_3-C_6 comprenden formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de din-butilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de 1,3-diamilo, etil éter, hexil éter, tetrahidrofurano (THF), acetona, metil iso-butil cetona, etc., preferiblemente al menos uno de ftalato de din-butilo, ftalato de diisobutilo y ftalato de 1,3-diamilo.

En el componente de catalizador sólido anterior, dichos compuestos donadores de electrones de éster de diol se divulgan en los documentos CN1436766 y CN1436796A. Las divulgaciones relacionadas en las patentes anteriores se introducen totalmente en la presente invención como referencia. Dichos compuestos de éster de diol tal como se muestran en la fórmula (II) comprenden dibenzoato de 2-etil-1,3-glicol, dibenzoato de 2-propil-1,3-glicol, dibenzoato de 2-isopropil-2-isoamil-1,3-glicol, dimetilbenzoato de 1,3-butanodiol, dim-clorobenzoato de 2-metil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 2,3-dimetil-1,3-butanodiol, pivalato de 1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,4-pentanodiol, cinnamato benzoico de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,4-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3,5-heptanodiol, etc., preferiblemente al menos uno de dibenzoato de 2,4-pentanodiol y dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol.

En el componente de catalizador sólido anterior, el disolvente inerte se usa para dispersar y diluir los materiales de manera que los líquidos reaccionan en un buen estado de agitación, y también puede eliminar la electricidad estática parcial y tener un determinado efecto sobre el mantenimiento de la buena morfología de partícula. La dosificación de dichos diluyentes inertes es de 0,5 a 100 moles, preferiblemente de 1 a 50 moles, basándose en por molar de compuestos de dialcoximagnesio. El disolvente inerte en el presente documento es preferiblemente tolueno.

El componente de catalizador sólido anterior para polimerización de olefinas usando dialcoximagnesio de tipo esférico como soporte puede prepararse mediante las siguientes etapas. Los compuestos de dialcoximagnesio anteriores reaccionan con compuestos de titanio y compuestos donadores de electrones en presencia de un disolvente inerte para obtener el sólido, y luego el sólido anterior se lava con un disolvente inerte para obtener el componente de catalizador sólido.

En el método anterior, dicho dialcoximagnesio, dicho compuesto de titanio, dicho disolvente inerte y dicho compuesto donador de electrones se hacen reaccionar preferiblemente en las siguientes condiciones. Dicha temperatura de reacción es generalmente de -40 a 200ºC, preferiblemente de -20 a 150ºC; dicho tiempo de reacción es generalmente de 1 min a 20 h, preferiblemente de 5 min a 8 h.

En el método anterior, no hay limitación específica en el orden de adición de cada reactante. Por ejemplo, cada componente puede mezclarse con otro en presencia del disolvente inerte, o cada componente puede diluirse previamente por el disolvente inerte antes del mezclado. No hay limitación específica en el número de veces de mezclado, que puede ser una o muchas veces.

El disolvente inerte para el lavado anterior es preferiblemente hexano. No hay limitación específica en el método de lavado, pero se prefieren decantación, filtración, etc. No hay limitación específica en la dosificación del disolvente inerte, el tiempo de lavado y el número de veces de lavado. Basándose en por molar de compuestos de dialcoximagnesio, se usan generalmente de 1 a 1000 moles, preferiblemente de 10 a 500 moles del disolvente para lavar durante de 1 a 24 h, preferiblemente de 6 a 10 h. Además, se prefiere agitar en la operación de lavado desde el punto de vista de la uniformidad de lavado y eficacia de lavado.

Dicho componente de catalizador sólido puede guardarse en condiciones secas o en un disolvente inerte.

El componente de catalizador sólido anterior puede usarse para un catalizador para la polimerización de olefinas que

comprende

a) dicho componente de catalizador sólido;

b) compuesto de organoaluminio, seleccionado de al menos uno de los compuestos tal como se muestran en la fórmula AlR_nX_{3-n}, en la que R se selecciona de átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo C_1-C_{20}, X es el átomo de halógeno y n es un número entero seleccionado de mayor de 0 a 3;

c) compuesto de organosilicio opcional, cuya fórmula es $R_1R_2Si(OR')_2$, en la que R_1 y R_2, iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupo alquilo C_1-C_{20}, cicloalquilo o arilo, y R' es grupo alquilo C_1-C_4.

En el catalizador anterior para polimerización de olefinas, los ejemplos específicos de dicho compuesto de organoaluminio comprenden haluros de alquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, dicloruro de etilaluminio, etc., preferiblemente trietilaluminio o triisobutilaluminio. La razón de dichos compuestos de organoaluminio y dicho componente de catalizador sólido es de 5-5000:1, preferiblemente 20-500:1, basándose en la razón molar de aluminio y titanio.

En el catalizador anterior para polimerización de olefinas, la razón de dicho compuesto de organosilicio y dicho compuesto de organoaluminio es de 2-100:1, preferiblemente 5-50:1, basándose en la razón molar de aluminio y silicio. Los ejemplos específicos de dicho compuesto de organosilicio comprenden trimetilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, trimetilfenoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, etc., preferiblemente ciclohexilmetildimetoxisilano o diisopropildimetoxisilano.

Usando el soporte, el componente de catalizador sólido y el catalizador proporcionados anteriormente, el catalizador en la presente invención puede usarse para la polimerización de olefinas, que comprende homopolimerización y copolimerización, conteniendo dicha olefina propileno, etileno, etc., cuya actividad de polimerización es alta y a través del cual pueden obtenerse polímeros olefínicos con estereoregularidad y buena morfología de partícula. Pueden prepararse copolímeros de etileno-propileno con alto contenido de etileno según la presente invención. Como la estereoregularidad es buena cuando dicho catalizador se usa en la homopolimerización de propileno, los copolímeros preparados son adecuados para usarse como materia prima para productos resistentes al impacto con propiedades físicas equilibradas tales como rigidez y resistencia al impacto.

El método de la presente invención proporciona un soporte de tipo esférico de dialcoximagnesio con buenos rendimientos. Se usan yodo y cloruro de magnesio como agentes halogenados. Las dosificaciones de agentes halogenados y alcoholes mixtos son pequeñas, y el coste de preparación del dialcoximagnesio es bajo. Dicho dialcoximagnesio tiene buena morfología, y su distribución de tamaño de partícula es uniforme con una desviación pequeña. Cuando el catalizador preparado usando tal soporte se usa para polimerización, la actividad es alta, y los polímeros obtenidos tienen alta densidad aparente, alta isotacticidad, buena morfología de partícula, distribución uniforme y bajo contenido de polvos finos.

Descripción de los dibujos

Figura 1. La fotomicrografía del soporte de dialcoximagnesio según un ejemplo de la presente invención;

Figura 2. La fotomicrografía del soporte según el ejemplo comparativo 1 de la presente invención.

Realización

La presente invención se explicará en detalle mediante los siguientes ejemplos.

Cabe destacar que la evaluación de los compuestos de magnesio y las poliolefinas preparados en los ejemplos se realiza mediante los siguientes métodos.

(1) El contenido de titanio en el catalizador se somete a prueba mediante un espectrofotómetro 721;

(2) La isotacticidad (II) de los polímeros se somete a prueba mediante el método de extracción con n-heptano en ebullición;

(3) El índice de fusión de los polímeros (MI) se somete a prueba según la norma de prueba GB/T3682-2000;

(4) El tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del dialcoximagnesio y de los catalizadores se someten a prueba mediante el método de difracción láser con un dispositivo Malvern Mastersizer TM2000 con n-hexano como dispersante, en el que SPAN = $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$;

(5) La densidad aparente (BD) se somete a prueba mediante el método del peso de sólido suelto en cada volumen

unitario;

(6) El contenido de etileno se somete a prueba mediante ^{13}C-RMN;

(7) El contenido de componente insoluble en xileno (XS%) a temperatura ambiente se somete a prueba según la norma ISO 16152-2005;

(8) El contenido del grupo alcoxilo se somete a prueba mediante, en primer lugar, una acidólisis del soporte de alcoximagnesio, luego neutralizando el ácido en exceso y finalmente usando la cromatografía para la prueba.

Ejemplo 1

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Después de reemplazar completamente el aire con nitrógeno en un reactor resistente a la presión de 16 l, se añaden 10000 ml de etanol, 300 ml de 2-etilhexanol y 200 ml de isopropanol en el reactor, y también se añaden 12 g de yodo y 8 g de cloruro de magnesio para disolverse. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 640 g de polvos de magnesio. La reacción se lleva a cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio n.º 1 después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1. La fotomicrografía se muestra en la figura 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Se usaron 650 g del soporte de dialcoximagnesio n.º 1 anterior, 3250 ml de tolueno y 65 ml de ftalato de din-butilo (DNBP) para elaborar una suspensión. Se añaden 2600 ml de tolueno y 3900 ml de tetracloruro de titanio en un reactor resistente a la presión de 16 l después de que el gas en el mismo se reemplace de manera repetida con nitrógeno de alta pureza. Luego se disminuye la temperatura hasta -5ºC, después de lo cual se añade la suspensión preparada anteriormente en el reactor. Después de mantenerse la temperatura durante 1 h, se aumenta lentamente la temperatura hasta 110ºC, y se añaden 65 ml de DNBP cuando se aumenta la temperatura hasta 80ºC. Se mantiene la temperatura a 110ºC durante 2 h, y se retira el líquido mediante filtración a presión. Luego se añade la disolución mixta de 5070 ml de tolueno y 3380 ml de tetracloruro de titanio, y se usa dicha disolución mixta para tratar el sólido durante 1 h con agitación cuando se aumenta la temperatura hasta 110ºC. Se repite tal tratamiento 3 veces antes de que se retire el líquido mediante filtración. Se lava el sólido obtenido con 150 ml de hexano 4 veces, luego se retira el líquido mediante filtración, y luego se obtiene el componente de catalizador sólido después de secarse. Los datos se muestran en la tabla 2.

(3) Polimerización de olefinas

Se usa propileno como dicha olefina, y se polimeriza según las siguientes etapas: en un autoclave de acero de 5 l equipado con un agitador, después de que el aire se reemplace con nitrógeno, se introducen 5 ml de disolución en hexano de trietilaluminio (la concentración de trietilaluminio es de 0,5 mmol/ml), 1 ml de disolución en hexano de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS) (la concentración de ciclohexilmetildimetoxisilano es de 0,10 mmol/ml), 10 ml de hexano anhidro y 10 mg del componente de catalizador sólido en una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente. Después de cerrar el autoclave, se introducen 4,5 l de hidrógeno (en el estado habitual) y 2,0 l de propileno líquido. Luego se aumenta la temperatura hasta 70ºC en 10 min con agitación. Después de llevarse a cabo la polimerización a 70ºC durante 1 h, se detiene la agitación, se retiran los monómeros de propileno no polimerizados y se recogen los polímeros. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 2

Excepto que se añaden 10200 ml de etanol en la preparación de un soporte de dialcoximagnesio, y no se añade isopropanol, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 3

Excepto que se añaden 10300 ml de etanol en la preparación del soporte de dialcoximagnesio, y no se añade 2-etilhexanol, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 4

Excepto que se añaden 10400 ml de etanol y 100 ml de 2-etilhexanol en la preparación del soporte de dialcoximagnesio, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 2. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 5

Excepto que se añaden 10000 ml de etanol y 500 ml de 2-etilhexanol en la preparación del soporte de dialcoximagnesio, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 2. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 6

Excepto que se añaden 6 g de yodo y 4 g de cloruro de magnesio en la preparación de un soporte de dialcoximagnesio, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 2. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 7

Excepto que se añaden 2 g de yodo y 3 g de cloruro de magnesio en la preparación del soporte de dialcoximagnesio, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 2. Los datos se muestran en la tabla 1 y 2.

Ejemplo 8

Excepto que la cantidad añadida de etanol, 2-etilhexanol e isopropanol en la preparación del soporte de dialcoximagnesio se ajustan a 10200 ml, 150 ml y 150 ml, respectivamente, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 2. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 9

Excepto que se reemplaza el 2-etilhexanol con n-heptanol en la preparación del soporte de dialcoximagnesio, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 2. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 10

Excepto que se reemplaza el isopropanol con n-butanol en la preparación del soporte de dialcoximagnesio, las otras condiciones son similares a las del ejemplo 3. Los datos se muestran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 11

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Es similar al ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Se usan 650 g del soporte de dialcoximagnesio mencionado anteriormente y 3250 ml de tolueno para elaborar una suspensión. Se añaden 2600 ml de tolueno y 3900 ml de tetracloruro de titanio en un reactor resistente a la presión de 16 l, después de reemplazarse de manera repetida el aire en el mismo con nitrógeno de alta pureza. Después de disminuirse la temperatura hasta -5ºC, se añade la suspensión preparada anteriormente en el reactor. Después de mantenerse la temperatura durante 1 h, se aumenta lentamente la temperatura hasta 110ºC, y se añaden 65 ml de DNBP cuando se aumenta la temperatura hasta 80ºC. Se mantiene la temperatura a 110ºC durante 2 h, y se retira el líquido mediante filtración a presión. Luego se añade la disolución mixta de 5070 ml de tolueno y 3380 ml de tetracloruro de titanio, y se usa dicha disolución mixta para tratar el sólido durante 1 h con agitación cuando se aumenta la temperatura hasta 110ºC. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se retira el líquido mediante filtración. Se lava el sólido obtenido con 150 ml de hexano 4 veces, se retira el líquido mediante filtración, y se obtiene el componente de catalizador sólido después de secarse. Los datos se muestran en la tabla 2.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 12

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Es similar al ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Se usan 650 g del soporte de dialcoximagnesio mencionado anteriormente, 3250 ml de tolueno y 182 ml de ftalato de din-butilo (DNBP) para elaborar una suspensión. Se añaden 2800 ml de tolueno y 3900 ml de tetracloruro de titanio en un reactor resistente a la presión de 16 l después de reemplazarse de manera repetida el aire en el mismo con nitrógeno de alta pureza. Después de disminuirse la temperatura hasta -5ºC, se añade la suspensión preparada anteriormente en el reactor. Después de mantenerse la temperatura durante 1 h, se aumenta lentamente la

temperatura hasta 110ºC, y se añaden 130 ml de DNBP cuando se aumenta la temperatura hasta 80ºC. Se mantiene la temperatura a 110ºC durante 2 h, y se retira el líquido mediante filtración a presión. Luego se añade la disolución mixta de 5070 ml de tolueno y 3380 ml de tetracloruro de titanio, y se usa dicha disolución mixta para tratar el sólido durante 1 h con agitación cuando se aumenta la temperatura hasta 110ºC. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se retira el líquido mediante filtración. Se lava el sólido obtenido con 150 ml de hexano 4 veces, luego se retira el líquido mediante filtración, y luego se obtiene el componente de catalizador sólido después de secarse. Los datos se muestran en la tabla 2.

(3) Polimerización de olefinas

La etapa es similar al ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Después de reemplazarse completamente el aire con nitrógeno en un reactor resistente a la presión de 16 l, se añaden 13300 ml de etanol en el reactor, y también se añaden 23 g de yodo. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 640 g de polvos de magnesio. La reacción se lleva a cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1. La fotomicrografía se muestra en la figura 2.

(2) Preparación del componente de catalizador

Excepto que se usa el soporte de dialcoximagnesio en la etapa (1) anterior, las otras son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 2.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 13

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Un reactor de 1 l con un agitador se equipa con un condensador de reflujo, un termómetro y una pipeta. Después de reemplazarse completamente el aire en el reactor con nitrógeno, se añaden 550 ml de etanol y 10 ml de isopropanol en el reactor, y también se añaden 0,68 g de yodo y 0,42 g de cloruro de magnesio para disolverse. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 32 g de polvos de magnesio, y se introducen 90 ml de tolueno. La reacción se lleva a cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Se usan 10 g del soporte de dialcoximagnesio anterior, 50 ml de tolueno y 2,0 ml de dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol para elaborar una suspensión. Se añaden 10 ml de tolueno y 90 ml de tetracloruro de titanio en el reactor de 300 ml después de reemplazarse de manera repetida el aire en el mismo con nitrógeno de alta pureza. Después de aumentarse la temperatura hasta 80ºC, se añade la suspensión preparada anteriormente en el reactor. Después de mantenerse la temperatura durante 1 h, se aumenta lentamente la temperatura hasta 115ºC y se mantiene durante 2 h, y se retira el líquido mediante filtración a presión. Luego se añade la disolución mixta de 120 ml de tolueno y 30 ml de tetracloruro de titanio, y se usa dicha disolución mixta para tratar el sólido durante 1 h con agitación cuando se aumenta la temperatura hasta 110ºC. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se retira el líquido mediante filtración. Se lava el sólido obtenido con 150 ml de hexano 4 veces, se retira el líquido mediante filtración, y se obtiene el componente de catalizador sólido después de secarse. Los datos se muestran en la tabla 2.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 14

Excepto que se reemplaza el dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol por dibenzoato de 3,5-heptanodiol en la preparación del componente de catalizador, las otras son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 15

Excepto que se reemplaza el dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol por dibenzoato de 2,4-pentanodiol en la preparación del componente de catalizador, las otras son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 16

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Es similar al ejemplo 13.

(2) Preparación del componente de catalizador

Se añaden 10 ml de tolueno y 90 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml después de reemplazarse de manera repetida el aire en el mismo con nitrógeno de alta pureza. Se disminuye la temperatura hasta -5ºC, y luego se añade la suspensión preparada de 10 g de dialcoximagnesio y 50 ml de tolueno en el ejemplo 13. Después de disminuirse lentamente la temperatura hasta 80ºC, se añaden 1,8 ml de dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol. Se disminuye la temperatura hasta 115ºC y se mantiene durante 2 h, y se retira el líquido mediante filtración a presión. Luego se añade la disolución mixta de 120 ml de tetracloruro de titanio y 30 ml de tolueno, y se usa dicha disolución mixta para tratar el sólido durante 1 h con agitación cuando se aumenta la temperatura hasta 110ºC. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se retira el líquido mediante filtración. Se lava el sólido obtenido con 150 ml de hexano 4 veces, se retira el líquido mediante filtración, y se obtiene el componente de catalizador sólido después de secarse.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 17

Excepto que se reemplaza el dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol por dibenzoato de 3,5-heptanodiol en la preparación del componente de catalizador, las otras son similares a las del ejemplo 16. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 18

Excepto que se reemplaza el dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol por dibenzoato de 2,4-pentanodiol en la preparación del componente de catalizador, las otras son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 19

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Un reactor de 1 l con un agitador se equipa con un condensador de reflujo, un termómetro y una pipeta. Después de reemplazarse completamente el aire en el reactor con nitrógeno, se añaden 550 ml de etanol y 10 ml de isopropanol en el reactor, y también se añaden 0,08 g de yodo y 0,8 g de cloruro de magnesio para disolverse. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 32 g de polvos de magnesio, y se introducen 90 ml de tolueno. La reacción se lleva a cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Las etapas son similares a las del ejemplo 13.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 20

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Un reactor de 1 l con un agitador se equipa con un condensador de reflujo, un termómetro y una pipeta. Después de reemplazarse completamente el aire en el reactor con nitrógeno, se añaden 550 ml de etanol y 10 ml de isopropanol en el reactor, y también se añaden 2 g de yodo y 0,04 g de cloruro de magnesio para disolverse. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 32 g de polvos de magnesio, y se introducen 90 ml de tolueno. La reacción se lleva a

cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Las etapas son similares a las del ejemplo 13.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 21

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Un reactor de 1 l con un agitador se equipa con un condensador de reflujo, un termómetro y una pipeta. Después de reemplazarse completamente el aire en el reactor con nitrógeno, se añaden 560 ml de etanol y 50 ml de 2-etilhexanol en el reactor, y también se añaden 2 g de yodo y 0,2 g de cloruro de magnesio para disolverse. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 32 g de polvos de magnesio, y 30 ml de tolueno. La reacción se lleva a cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación del componente de catalizador

Las etapas son similares a las del ejemplo 1.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 1. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Es similar al ejemplo 13.

(2) Preparación del componente de catalizador

Se usan 10 g del soporte de dialcoximagnesio anterior, 50 ml de tolueno y 2,5 ml de ftalato de din-butilo (DNBP) para elaborar una suspensión. Se añaden 10 ml de tolueno y 90 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml después de reemplazarse de manera repetida el aire en el mismo con nitrógeno de alta pureza. Después de aumentarse la temperatura hasta 80ºC, se añade la suspensión preparada anteriormente en el reactor. Después de mantenerse la temperatura durante 1 h, se aumenta lentamente la temperatura hasta 115ºC y se mantiene durante 2 h, y se retira el líquido mediante filtración a presión. Luego se añade la disolución mixta de 120 ml de tolueno y 30 ml de tetracloruro de titanio, y se usa dicha disolución mixta para tratar el sólido durante 1 h con agitación cuando se aumenta la temperatura hasta 110ºC. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se retira el líquido mediante filtración. Se lava el sólido obtenido con 150 ml hexano 4 veces, se retira el líquido mediante filtración, y se obtiene el componente de catalizador sólido después de secarse. Los datos se muestran en la tabla 2.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

(1) Preparación del componente de catalizador

En un reactor en el que se reemplaza de manera repetida el gas con nitrógeno de alta pureza, se añaden 4,8 g de cloruro de magnesio anhidro, 100 ml de tolueno, 4,0 ml de epiclorhidrina y 12,5 ml de fosfato de tributilo. Se hace reaccionar la mezcla de reacción durante 2 h con una velocidad de agitación de 450 rpm y una temperatura de 60ºC. Se añaden 1,4 g de anhídrido ftálico, y después de continuarse la reacción durante 1 h, se disminuye la temperatura hasta -28ºC. Se añaden 56 ml de tetracloruro de titanio y se aumenta la temperatura lentamente hasta 85ºC, y se añaden 2,0 ml de dibenzoato de 2,4-pentanodiol a 80ºC. Cuando la temperatura alcanza 85ºC, se mantiene durante 1 h. Después de retirarse la disolución madre mediante filtración, en primer lugar, se lava el residuo sólido con 0,95 moles de tolueno 2 veces, y luego se trata con 0,57 moles de tolueno y 0,36 moles de tetracloruro de titanio

durante 2 h a 110ºC. Tal tratamiento se repite una vez más después de la filtración. Se lava el sólido obtenido con hexano 5 veces y se seca, y se obtiene el componente de catalizador que contiene titanio sólido.

(2) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 13. Los datos se muestran en la tabla 2.

Tabla 1 Datos del soporte de dialcoximagnesio

	Agentes halogenados	I_2:$MgCl_2$ p:p	Átomo de halógeno/magnesio mol/mol	Alcoholes/magnesio peso/peso	ml de etanol	ml de 2-etilhexanol	ml de isopropanol	Tamaño de partícula promedio D_{50} um	ml de tolueno	Distribución de tamaño de partícula SPAN	Densidad aparente g/cm^3	% en peso de alcoximagnesio	
												2-etilhexiloximagnesio	isopropoximagnesio
Ejemplo 1	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	300	200	79,6	0	0,67	0,39	1,5	1,2
Ejemplo 2	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	300	0	76,8	0	0,68	0,37	1,8	0
Ejemplo 3	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	12,8:1	10000	0	200	69,3	0	0,73	0,35	0	1,5
Ejemplo 4	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	100	0	65,2	0	0,77	0,35	0,7	0
Ejemplo 5	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	500	0	82,5	0	0,63	0,38	3,8	0
Ejemplo 6	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,005:1	13,0:1	10000	300	0	39,6	0	0,82	0,37	1,7	0
Ejemplo 7	I_2, $MgCl_2$	1:1,5	0,003:1	13,0:1	10000	300	200	25,8	0	0,81	0,28	1,6	1,1
Ejemplo 8	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10200	150	150	72,2	0	0,75	0,36	1,0	1,2
Ejemplo 9	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	12,8:1	10000	n-heptanol 300	0	66,2	0	0,85	0,34	heptiloximagnesio 2,0	
Ejemplo 10	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	0	n-butanol 200	56,6	0	0,76	0,32	butoximagnesio 2,0	
Ejemplo 11	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	300	200	76,8	0	0,65	0,39	1,5	1,2
Ejemplo 12	I_2, $MgCl_2$	1,5:1	0,01:1	13,0:1	10000	300	200	76,8	0	0,65	0,39	1,5	1,2
Ejemplo 13	I_2, $MgCl_2$	1,6:1	0,011:1	13,8:1	550	0	10	43,0	90	0,73	0,40	0	1,6
Ejemplo 19	I_2, $MgCl_2$	0,1:1	0,013:1	13,8:1	550	0	10	38,5	90	1,03	0,37	0	1,5
Ejemplo 20	I_2, $MgCl_2$	1:0,02	0,012:1	13,8:1	530	20	10	81,7	60	0,86	0,42	1,9	1,2
Ejemplo 21	I_2, $MgCl_2$	1:0,1	0,015:1	15,1:1	560	50	0	30	83,5	0,91	0,42	5,2	0
Ejemplo comparativo 1	I_2	--	0,0068:1	16,4:1	13300	0	0	68,2	30	1,52	0,28	0	0
Ejemplo comparativo 4	I_2	--	0,0018:1	16,4:1	13300	0	0	26,3		1,05	0,22	0	0

Tabla 2 Datos de catalizador y polipropileno

N.º de artículo	Componente de catalizador			Evaluación de polimerización de propileno					
	Ti (% en peso)	Componente de catalizador		Ac (kg/g de cat.)	MWD	BD (g/cm^3)	MI (g/10 min)	II (%)	Polvos finos poliméricos <0,18 μm (%)
		Tamaño de partícula promedio D_{50}	Distribución de tamaño de partícula SPAN						
Ejemplo 1	2,55	75,3	0,66	70,5	6,92	0,438	27,9	97,1	0,2
Ejemplo 2	2,62	72,2	0,68	68,9	6,32	0,435	26,3	97,0	0,2
Ejemplo 3	2,34	64,4	0,72	61,1	5,82	0,420	23,2	96,2	0,4
Ejemplo 4	2,38	62,6	0,82	65,8	6,21	0,433	22,5	96,7	0,5
Ejemplo 5	2,81	77,9	0,73	66,7	6,50	0,427	25,11	96,6	0,2
Ejemplo 6	2,56	36,8	0,80	62,6	6,31	0,412	23,72	96,1	0,3
Ejemplo 7	2,23	23,7	0,83	71,1	6,03	0,443	25,2	96,5	0,4
Ejemplo 8	2,61	69,6	0,74	64,3	6,21	0,428	25,6	96,3	0,3
Ejemplo 9	2,90	63,7	0,82	60,2	6,38	0,425	23,4	96,2	0,5
Ejemplo 10	2,36	53,9	0,72	65,7	6,35	0,432	22,8	97,0	0,4
Ejemplo 11	2,88	69,3	0,86	66,3	6,18	0,426	24,11	95,8	0,8
Ejemplo 12	2,25	57,1	1,07	58,9	6,22	0,423	23,63	95,5	0,8
Ejemplo 13	2,73	39,9	0,73	68,3	7,70	0,448	29,40	96,7	0,3
Ejemplo 14	2,64	41,2	0,74	63,7	7,60	0,449	25,30	97,1	0,3
Ejemplo 15	2,82	37,1	0,85	62,0	7,90	0,441	18,85	97,8	0,5
Ejemplo 16	2,91	33,3	1,05	65,8	7,40	0,442	31,22	96,2	0,2
Ejemplo 17	2,80	37,5	0,92	62,9	7,30	0,430	26,43	97,0	0,3
Ejemplo 18	2,86	36,7	0,95	59,3	7,50	0,43	19,64	97,5	0,4
Ejemplo 19	2,98	37,1	0,98	55,5	6,56	0,446	27,2	96,1	1,0
Ejemplo 20	2,23	79,8	0,87	66,1	6,23	0,442	23,5	97,0	0,5
Ejemplo 21	2,57	77,6	0,89	66,1	5,95	0,433	24,3	96,5	0,5
Ejemplo comparativo 1	2,43	60,5	1,45	48,1	5,65	0,409	19,62	96,2	1,7
Ejemplo comparativo 2	2,33	38,8	0,79	55,2	5,20	0,443	21,15	96,7	0,6
Ejemplo comparativo 3	2,43	22,5	1,15	56,0	6,50	0,451	20,32	97,5	0,7

Puede observarse a partir de los datos en la tabla 2 que el catalizador obtenido en la presente invención tiene una alta actividad de polimerización, un bajo contenido de polvos finos poliméricos, una amplia distribución de peso molecular y buenos índices de isotacticidad y de fusión. Los polímeros tienen buenos rendimientos de procesamiento.

Ejemplos sobre copolímeros de bloque de propileno-etileno

Ejemplo 22

(1) Preparación de un soporte de dialcoximagnesio

Es similar al ejemplo 1.

(2) Preparación de un componente de catalizador

Las etapas son similares a las del ejemplo 1.

(3) Polimerización de olefinas

Se usan propileno y etileno como dicha olefina, y se polimerizan según las siguientes etapas: en un autoclave de acero de 5 l equipado con un agitador, el aire se reemplaza completamente con nitrógeno, que luego se reemplaza con propileno, y luego se introducen 5 ml de disolución en hexano de trietilaluminio (la concentración de trietilaluminio es de 0,5 mmol/ml), 0,5 ml de disolución en hexano de disopropildimetoxisilano (DIPDMS) (la concentración de DIPDMS es de 0,10 mmol/ml), 10 ml de hexano anhidro y 10 mg de componente de catalizador sólido a temperatura ambiente. Se aumenta la presión mediante hidrógeno hasta 1,2 MPa, y luego se añaden 2,0 l de propileno líquido. Se aumenta la temperatura hasta 70ºC con agitación, y se lleva a cabo la polimerización a 70ºC durante 1 h.

Luego se detiene la agitación, se vacía lentamente el aire y se alimenta agua caliente en la camisa al mismo tiempo que se aumenta la temperatura hasta 80ºC. Cuando se disminuye la presión en el reactor hasta 1,0 MPa, se inicia la agitación, y luego se realiza la operación de vaciado y calentamiento lentamente. Cuando la temperatura alcanza 80ºC, la presión en el reactor se disminuye hasta 0 MPa (presión manométrica). Luego se alimenta 1,0 MPa de gas de etileno/gas de propileno (presión manométrica) con una razón molar de 3,2:6,8, y se lleva a cabo la copolimerización del propileno-etileno a 80ºC y 1,0 MPa durante 1 h. Se libera la presión a la presión atmosférica, y se disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente. Luego se abre el reactor, y se recuperan las partículas de polímero producidas. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 23

Excepto que la razón molar de etileno con respecto a propileno en la segunda etapa se cambia a 5,3:4,7, las otras son similares a las del ejemplo 11. Los datos se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

(1) Preparación del soporte de dialcoximagnesio

Después de que se reemplace completamente el aire con nitrógeno en un reactor resistente a la presión de 16 l equipado con un agitador, se añaden 13300 ml de etanol y 6 g de yodo en el reactor. Se aumenta la temperatura después de agitar para alcanzar la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Luego se añaden de manera sucesiva un total de 640 g de polvos de magnesio. La reacción se lleva a cabo hasta que la reacción se completa, es decir, no se descarga hidrógeno. Luego se obtiene el soporte de dialcoximagnesio después de lavarse, separarse y secarse. Los datos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación de un componente de catalizador

Excepto que se usa el dialcoximagnesio (1) anterior, las otras etapas son similares a las del ejemplo 1. El contenido de Ti es del 2,42% en peso, el tamaño de partícula promedio es de 25,1 μm y el SPAN es de 1,01 en el catalizador obtenido.

(3) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 23. Los datos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3 Datos de polimerización

procedimiento	artículo	unidad	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo comparativo 4
Primera etapa	Tiempo de polimerización	min	60	60	60
	Temperatura de polimerización	ºC	70	70	70
	Presión de hidrógeno	MPa	1,2	1,2	1,2
	Presión total	MPa	3	3	3
	Compuesto de silicio	clase	DIPDMS	DIPDMS	DIPDMS
Segunda etapa	Tiempo de polimerización	min	60	60	60

	Temperatura de polimerización	ºC	80	80	80
	C_2:C_3	mol/mol	3,2:6,8	5,3:4,7	5,3:4,7
	Presión total	MPa	1	1	1
	Actividad de polimerización	kg de PP/g de cat.	6,65	6,92	5,28
	MI	g/10 min	5,52	6,26	7,02
	XS	% en peso	13,50	15,77	17,62
	C_2	% en moles	15,32	19,51	16,30

Puede observarse a partir de la tabla 3 que los copolímeros con un alto contenido de etileno pueden obtenerse con un bajo contenido de gas de etileno de partida usando el catalizador proporcionado por la presente invención. Los rendimientos de copolimerización de dicho catalizador son buenos, y la posibilidad de aplicación es buena.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de soporte de dialcoximagnesio que comprende las siguientes etapas:

se usan magnesio y alcoholes mixtos como materias primas y se realiza una reacción a reflujo en presencia de agentes halogenados mixtos bajo una atmósfera inerte,

siendo dicho agente halogenado mixto yodo y cloruro de magnesio, y siendo la razón en peso de dicho yodo con respecto a magnesio de 0,05:1 a 1:0,01.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la razón en peso de yodo con respecto a magnesio es de 0,1:1 a 1:0,02.

3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dichos alcoholes comprenden etanol y al menos uno seleccionado de alcoholes C_6-C_{11}, preferiblemente dichos alcoholes comprenden etanol y al menos uno seleccionado de alcoholes C_6-C_8, más preferiblemente dichos alcoholes son etanol y 2-etilhexanol, y en dicho soporte, el contenido de etoximagnesio es igual a o mayor del 80% en peso, y el contenido de 2-etilhexiloximagnesio es del 0,01 al 20% en peso.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dichos alcoholes comprenden etanol y al menos uno seleccionado de alcoholes inferiores C_1-C_5, y dichos alcoholes inferiores no contienen etanol, preferiblemente dichos alcoholes comprenden etanol e isopropanol, y en dicho soporte, el contenido de etoximagnesio es igual a o mayor del 80% en peso, y el contenido de isopropoximagnesio es del 0,01 al 20% en peso.

5. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dichos alcoholes comprenden etanol, al menos uno seleccionado de alcoholes C_6-C_{11} y al menos uno seleccionado de alcoholes inferiores C_1-C_5, no conteniendo dicho alcohol inferior etanol, preferiblemente dichos alcoholes comprenden etanol, 2-etilhexanol e isopropanol, y en dicho soporte, el contenido de etoximagnesio es igual a o mayor del 80% en peso, el contenido de 2-etilhexiloximagnesio es del 0,01 al 19,9% en peso y el contenido de isopropoximagnesio es del 0,01 al 19,9% en peso.

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la razón en peso de dichos alcoholes y magnesio es de 4:1 a 50:1, y la razón molar de dicho magnesio y los átomos de halógeno en dicho agente halogenado mixto es de 1:0,0002 a 1:0,2, preferiblemente la razón en peso de dichos alcoholes y magnesio es de 6:1 a 25:1, y la razón molar de dicho magnesio y los átomos de halógeno en dicho agente halogenado mixto es de 1:0,001 a 1:0,08.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tamaño de partícula promedio de dialcoxilmagnesio es de 5 a 150 μm, y el índice de distribución de tamaño de partícula SPAN del mismo es de menos de 1,1, preferiblemente el tamaño de partícula promedio del dialcoxilmagnesio es de 8 a 100 μm, y el índice de distribución de tamaño de partícula SPAN del mismo es de menos de 1,05.

8. Uso del método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas.

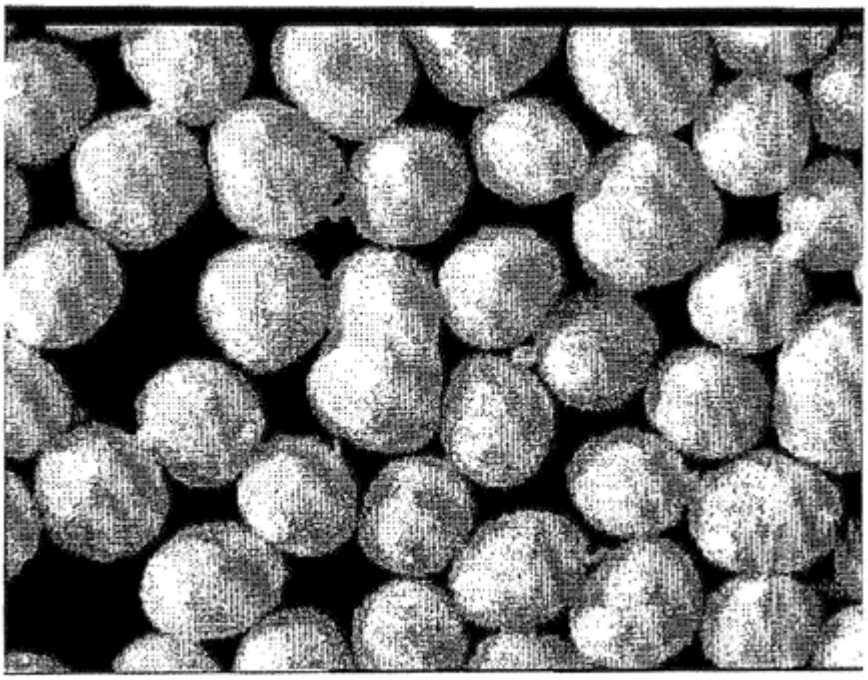


Figura 1

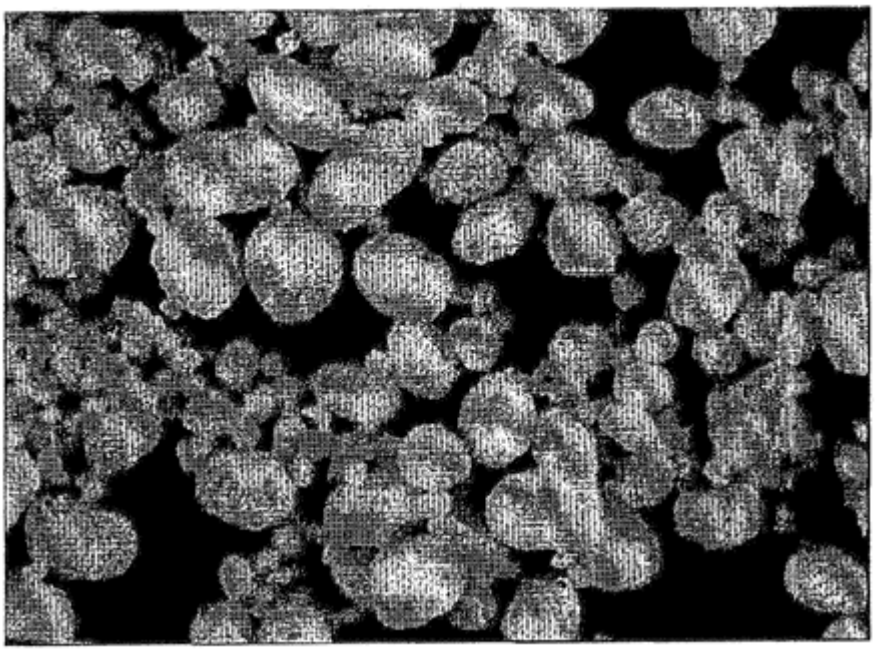


Figura 2